

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 06-136014
 (43) Date of publication of application : 17.05.1994

(51) Int.CI.

C08F 2/44
 C08F 2/44
 C08F 12/04
 C08F 20/18
 C08F 20/28
 C08F 20/30

(21) Application number : 04-292955

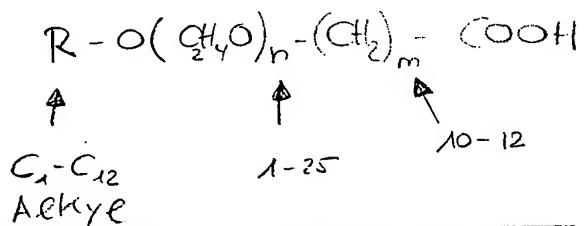
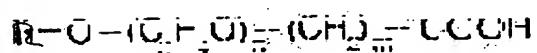
(71) Applicant : TOKUYAMA SODA CO LTD

(22) Date of filing : 30.10.1992

(72) Inventor : TAKI TOMOYASU
YANAGI HIROYUKI**(54) POLYMERIZABLE MAGNETIC FLUID****(57) Abstract:**

PURPOSE: To obtain a polymerizable magnetic fluid, composed of magnetic fine particles treated with a specific surfactant and a polymerizable dispersion medium and capable of manifesting the stable dispersibility of magnetic fine particles and curable only in the polymerization without causing the polymerization during the preservation.

CONSTITUTION: This polymerizable magnetic fluid is obtained by mixing (A) magnetic fine particles having preferably 3-500nm, especially <100nm particle diameter (e.g. Fe, Ni, Co, an alloy thereof or magnetite) with (B) particles treated with a surfactant of the formula (R is 1-12C alkyl; n is an integer of 1-25; m is an integer of 10-12) in an amount of 2-50wt.% based on the component (A), e.g. particles obtained by thermally decomposing or photodecomposing a carbonyl complex of the metal in the presence of the component (B) when the component (A) is the Fe, Ni, Co or alloy thereof, (C) a polymerizable dispersion medium having preferably 1.9-50, especially 1.9-40 dielectric constant (e.g. ethyl acrylate or divinylbenzene) and, as necessary, further mixing (D) a polymerization initiator (e.g. a redox polymerization initiator) therewith.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 28.12.1998

heute Endgruppe 2,

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

heute Verknüpfende

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

Gruppe

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3084156

[Date of registration] 30.06.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

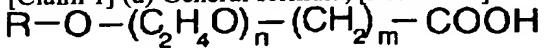
Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

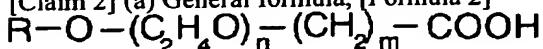
[Claim(s)]

[Claim 1] (a) General formula, [Formula 1]



They are the surfactant and (b) magnetism particle which are expressed with (however, in R n shows the integer of 1-25 and m shows the integer of 10-12 for the alkyl group of carbon numbers 1-12 respectively), and the polymerization nature magnetic fluid characterized by the bird clapper from (c) polymerization nature dispersion medium.

[Claim 2] (a) General formula, [Formula 2]



It is the polymerization nature magnetic fluid characterized by the bird clapper from the surfactant and (b) magnetism particle which are expressed with (however, in R n shows the integer of 1-25 and m shows the integer of 10-12 for the alkyl group of carbon numbers 1-12 respectively), (c) polymerization nature dispersion medium, and the (d) polymerization initiator.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to a magnetic fluid. It is related with the polymerization nature magnetic fluid which consists of the magnetic particle and polymerization nature dispersion medium which were processed with the detailed specific surfactant.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is used in fields, such as a magnetic fluid seal and an optical material, from the unique properties, such as serving a magnetic fluid as a liquid in which ferromagnetism is shown. Generally, the magnetic fluid consists of a magnetic particle, a surfactant, and a dispersion medium. In recent years, the attempt which makes the new magnetic film which makes a use visualization of magnetic shielding and a magnetic-recording pattern, a magnetic flaw detection, etc. is reported, using the monomer of polymerization nature as a dispersion medium. Moreover, the polymerization nature magnetic fluid is used for connection of magnetic materials as magnetic fluid adhesives.

[0003] Conventionally, the compound which has the bent molecule skeleton represented by oleic acid and linolic acid as a surfactant in manufacture of a magnetic fluid, or the compound which has many functional groups and side chains in one molecule was used. However, distributing a magnetic particle stably in a polymerization nature dispersion medium with such a surfactant needed a lot of surfactants for distribution rather than it was easy. And superfluous use of a surfactant becomes the cause at the time of the polymerization of a dispersion medium that hardening is poor.

[0004] Furthermore, in the conventional surfactant, in spite of using superfluously, the phenomenon of unexpected viscosity elevation and unexpected solidification which is not desirable occurs at the same time. This phenomenon appears notably, when the polymerization nature dispersion medium which consists of a polyfunctional monomer which is easier to carry out a polymerization is used. A magnetic particle serves as a catalyst and it thinks because the radical polymerization happened. As a cure which prevents a polymerization, although mixture with 1 polymerization nature dispersion medium and a non-polymerization nature dispersion medium, use of two polymerization inhibitors, etc. are effective, these cures tend to lead to the fall of the hardenability after a polymerization.

[0005]

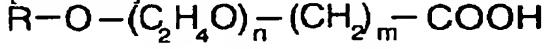
[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the dispersibility of a stable magnetic particle was shown, during preservation, a polymerization was not caused but a polymerization nature magnetic fluid hardened only at the time of a polymerization was desired.

[0006]

[Means for Solving the Problem] Invention-in-this-application persons showed the dispersibility of a stable magnetic particle, did not cause a polymerization during preservation, but as a result of repeating research that the polymerization nature magnetic fluid hardened only at the time of a polymerization should be developed, find out that the target magnetic fluid is obtained by using a specific surfactant, and came to complete this invention.

[0007] That is, this invention is the (a) general formula. [0008]

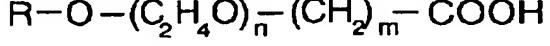
[Formula 3]



[0009] It is related with the surfactant and (b) magnetism particle which are expressed with (however, in R n shows the integer of 1-25 and m shows the integer of 10-12 for the alkyl group of carbon numbers 1-12 respectively), and the magnetic fluid which contains (c) polymerization nature dispersion medium and is characterized by the bird clapper.

[0010] Invention of further others is the (a) general formula. [0011]

[Formula 4]



[0012] It is the polymerization nature magnetic fluid characterized by the bird clapper from the surfactant and (b) magnetism particle which are expressed with (however, in R n shows the integer of 1-25 and m shows the integer of 10-12 for the alkyl group of carbon numbers 1-12 respectively), (c) polymerization nature dispersion medium, and the (d) polymerization initiator.

[0013] If the surfactant whose R is a hydrogen atom in the above-mentioned general formula, the surfactant whose n is 0, or the surfactant whose m is less than ten is used as a surfactant for polymerization nature magnetic fluids, the dispersibility of a magnetic particle will fall and the polymerization of a dispersion medium will also become easy to happen during preservation. Moreover, in the case of the surfactant which is the alkyl group to which R exceeded the carbon number 12, the surfactant with which n exceeded 25, or the surfactant whose m is 13 or more, acquisition of a raw material is difficult, the

amount as a surfactant required for composition of a polymerization nature magnetic fluid increases not only composition is difficult, but, and the polymerization nature magnetic fluid which used and prepared these to the top which is not economical tends to cause poor hardening at the time of a polymerization.

[0014] When the surfactant expressed with the aforementioned general formula of this invention is illustrated concretely, CH₃O(C₂H₄O) 2 (CH₂)₁₀COOH, CH₃O(C₂H₄O) 2 (CH₂)₁₁COOH, CH₃O(C₂H₄O) 2 (CH₂)₁₂COOH, CH₃O(C₂H₄O) 3 (CH₂)₁₀COOH, CH₃O(C₂H₄O) 3 (CH₂)₁₁COOH, CH₃O(C₂H₄O) 3 (CH₂)₁₂COOH, H(C₂H₄O) 3 (CH₂)₁₀COOH, H(C₂H₄O) 3 (CH₂)₁₁COOH, H(C₂H₄O) 3 (CH₂)₁₂COOH, C₄H₉OC₂H₄O(CH₂)₁₂COOH, C₄H₉O(C₂H₄O) 2 (CH₂)₁₂COOH, C₁₂H₂₅O(C₂H₄O) 2 (CH₂)₁₀COOH, C₁₂H₂₅O(C₂H₄O) 25 (CH₂)₁₀COOH, etc. are mentioned.

[0015] Although the process of the above-mentioned surfactant is not restricted at all, a typical process is explained below.

[0016] As shown in the following reaction formula, an alkyl-halide carboxylic acid is esterified by the ** method.

[0017]

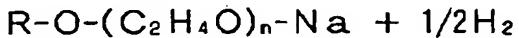
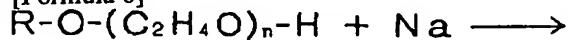
[Formula 5]



[0018] (Passage of the above-mentioned [the definition of R and m]) As for an esterification reaction, well-known alcohol, a solvent, a catalyst, and temperature conditions are adopted. On the other hand, alkyl ether system alcohol is alkoxide-ized by the ** method using sodium, potassium iodide, etc. in solvents, such as toluene, benzene, and a tetrahydrofuran, so that it may be expressed with the following reaction formula.

[0019]

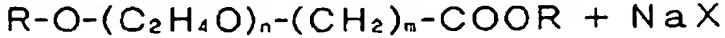
[Formula 6]



[0020] (Passage of the above-mentioned [the definition of n]) Into the solution containing the alkoxide compound obtained by the top method, the ester of the alkyl-halide carboxylic acid obtained previously is dropped, and the following reaction is performed.

[0021]

[Formula 7]

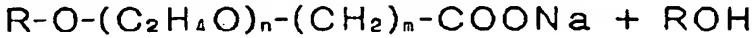
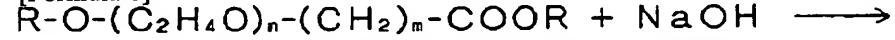


[0022] The range of the temperature of this reaction is usually 40-150 degrees C, and the solvent used when preparing alkoxide as a reaction solvent is used as it is. The use mole ratio of both the reaction raw material is usually set to ester / alkoxide = 0.2-2.

[0023] After a reaction carries out reduced pressure distilling off of the reaction solvent, as NaOH solution etc. is newly added and it is shown below, understands ester combination an added water part by the ** method, and uses it as a carboxylate compound.

[0024]

[Formula 8]



[0025] Subsequently, acid solution, such as HCl solution, is dropped at it until pH becomes reaction mixture 1, and it is made the carboxylic-acid compound which sets a carboxylate compound as the purpose of this invention. After a reaction, after following the ** method and extracting and washing, a rough product is obtained by carrying out reduced pressure distilling off of the alkyl ether system alcohol which is a raw material. By refining a rough product using a column, the surfactant of the straight chain-like aliphatic carboxylic acid which is the specified substance is obtained.

[0026] As for the loadings of these surfactants, 2 - 50% of the weight of the range is adopted to a magnetic particle. The dispersibility of a magnetic particle becomes inadequate in the range fewer than this, and in many ranges, an improvement of dispersibility cannot be expected and is not more economical than this.

[0027] As a magnetic particle used for this invention, a well-known thing is adopted without a limit. Specifically, ferrites, such as Fe, nickel, Co(es) or these alloys, a magnetite, Ba ferrite, Mn ferrite, and Zn ferrite, are mentioned.

[0028] In order to make it distribute uniformly in a dispersion medium, as for the particle size of these magnetic particles, it is desirable that it is especially 100nm or less 3-500nm. If 500nm is exceeded, it becomes the magnetic fluid which sedimentation tends to produce, and is not desirable.

[0029] As for the loadings of a magnetic particle, 2 - 60% of the weight of the range is adopted to the magnetic fluid whole quantity. In the range fewer than this, it does not act as a magnetic fluid, and a magnetic particle does not distribute stably in many ranges from this.

[0030] Although the polymerization nature dispersion medium used for this invention will not be restricted especially then if it

is a polymerization nature monomer which carries out a polymerization according to the so-called radical reaction, in order that a magnetic particle may distribute stably, when specific inductive capacity uses the polymerization nature dispersion medium of the range of 1.9-50, it is desirable. It is good to use the polymerization nature dispersion medium of 1.9 to 40 range preferably especially. When the polymerization nature dispersion medium to which specific inductive capacity exceeds 50 is used, a magnetic particle is in the inclination it is hard coming to distribute stably.

[0031] the above -- if the polymerization nature dispersion medium which has desirable specific inductive capacity is illustrated, the polymerization nature monomer which has an acrylic machine and/or an methacrylic machine will be mentioned. It will be as follows if it illustrates concretely.

[0032] [Functionality 1 Monomer] methyl acrylate, an ethyl acrylate, an acrylic-acid propyl, An acrylic-acid isopropyl, a butyl acrylate, isobutyl acrylate, Acrylic-acid-t-butyl, an acrylic-acid pentyl, an acrylic-acid isoamyl, An acrylic-acid hexyl, acrylic-acid cyclohexyl, an acrylic-acid heptyl, An acrylic-acid octyl, acrylic-acid-2-ethylhexyl, an acrylic-acid iso octyl, An acrylic-acid desyl, acrylic-acid isodecyl, an acrylic-acid dodecyl, tridecyl acrylate, An acrylic-acid benzyl, methoxy diethylene-glycol acrylate, acrylic-acid-2-hydroxyethyl, acrylic-acid tetrahydrofurfuryl, metaglycidyl acrylate, and these methacrylic esters.

[0033] [2 Functionality monomer-aromatic compound system] 2 and 2-screw (acryloxy phenyl) propane, 2 and 2-screw [4-(3-acryloxy)-2-hydroxy propoxy phenyl] propane, 2 and 2-screw (4-acryloxy ethoxy phenyl) propane, 2, and 2-screw (4-acryloxy diethoxyphenyl) propane, 2 and 2-screw (4-acryloxy tetrapod ethoxy phenyl) propane, 2 and 2-screw (4-acryloxy pentaethoxy phenyl) propane, 2 and 2-screw (4-acryloxy poly ethoxy phenyl) propane, 2 and 2-screw (4-acryloxy dipropoxy phenyl) propane, 2(4-acryloxy ethoxy phenyl) -2 (4-acryloxy diethoxyphenyl) propane, 2(4-acryloxy diethoxyphenyl) -2 (4-acryloxy TORIETOKISHI phenyl) propane, 2(4-acryloxy dipropoxy phenyl) -2 (4-acryloxy TORIETOKISHI phenyl) propane, 2 and 2-screw (4-acryloxy propoxy phenyl) propane, 2, and 2-screw (4-acryloxy isopropoxy phenyl) propanes and these methacrylic esters.

[0034] [2 Functionality monomer-aliphatic-compound system] 1, 3-butanediol diacrylate, 1, 4-butanediol diacrylate, 1, 6-hexanediol diacrylate, 1, 9-nonane diol diacrylate, 1, 10-Decan diol diacrylate, Neopentyl glycol diacrylate, ethylene glycol diacrylate, Diethylene glycol diacrylate, triethylene glycol diacrylate, propylene glycol diacrylate, butylene-glycol diacrylate, glycerin diacrylate, and these methacrylic esters.

[0035] [3 or 4 functionality monomer] trimethylolpropane triacrylate, trimethylol triacrylate, a pentaerythritol thoria chestnut rate, a trimethylolmethane thoria chestnut rate, pentaerythritol tetraacrylate, and these methacrylic esters.

[0036] Generally besides the above polymerization nature dispersion medium, a polymerization nature monomer well-known as industrial use can be used. If the typical thing used suitably is illustrated, alkenyl benzens, such as vinyl ether; styrene, such as vinyl-esters; butyl vinyl ethers, such as a propionic-acid vinyl, and an isobutyl vinyl ether, vinyltoluene, an alpha methyl styrene, a chloro methyl styrene, a divinylbenzene, and a stilbene, etc. will be mentioned.

[0037] The above-mentioned heavy affinity **** can also be used in this invention, not independent-coming to accept it but mixing more than one.

[0038] It is more desirable to use it combining the polymerization nature dispersion medium of hypoviscosity, when using combining a polymerization nature dispersion medium two or more and one of the polymerization nature dispersion media is what has very high viscosity, or a solid-state at a room temperature. This combination may be not only two kinds but three kinds or more. Furthermore, if the specific inductive capacity of all dispersion media finally becomes the range of 1.9-50 again, it is also possible to mix a part of non-polymerization nature dispersion media, such as ethyl acetate, chloroform, a dichloromethane, and an acetone. In the above-mentioned polymerization nature magnetic fluid, when using it for the use which carries out polymerization hardening, even if it adds a polymerization initiator, a magnetic particle is distributed stably satisfactory at all. Even if addition of this initiator is just before a polymerization, you may make it contain beforehand at the time of composition of a polymerization nature magnetic fluid. When adding beforehand, it is necessary to save on the conditions (for example, refrigeration under shading) which a polymerization initiator does not decompose. Moreover, the magnetic fluid only containing either of the binary system polymerization initiators mentioned later is prepared, respectively, and it is also possible to raise preservation stability by mixing at the time of use.

[0039] As a polymerization initiator, a thermal polymerization initiator, a redox-system polymerization initiator, a photopolymerization initiator, etc. are mentioned.

[0040] As a thermal polymerization initiator, concretely Benzoyl peroxide, G t-butyl peroxide, An organic peroxide [, such as t-butyl par benzoate,], 2, and 2'-azobisisobutyronitril, - azobis (4-cyano valeric acid), and 4 and 4 '2, 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile), 2 and 2'-azobis (4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile), A - azobis (cyclohexane-1-carbonitrile), and 1 and 1 '2, 2'-azobisiso butanoic acid dimethyl, - azobis (2-methyl propionic acid), and 2 and 2 '2, 2'-azobis (2-cyclo butyl propionic acid), Azo compounds, such as - azobis (4-nitroglycerine valeric acid), and 2 and 2'-azobis [2-(3-hydroxyphenyl) butanoic acid], 2, and 2 '2, 2'-azobis (4-chloro valeric acid), are used suitably.

[0041] As a redox-system polymerization initiator, the system of the above-mentioned organic peroxide and the below-mentioned tertiary amine can use it suitably. If a typical redox-system polymerization initiator is illustrated, it will be benzoyl peroxide, N, and N-dihydroxyethyl-para toluidine or benzoyl peroxide, N, and N-dimethyl-para toluidine.

[0042] Generally a photopolymerization initiator is used combining a photosensitizer and a photopolymerization accelerator. If what is suitably used as a photosensitizer is illustrated, they will be alpha-diketones, such as a - dimethoxy benzyl, and benzyl, camphor quinone, alpha-naphthyl, aceto NAFUSEN, p, and p'p, p'-dichloro benzyl diacetyl, a 2,4-pentanedione, 1, 2-phenanthrene quinone, 1, 4-phenanthrene quinone, 3, 4-phenanthrene quinone, 9, 10-phenanthrene quinone, and a naphthoquinone. It does not become impossible that these photosensitizers are independent-accepted, but two or more kinds can also be mixed and used for them. A camphor quinone is used most suitably.

[0043] As a photopolymerization accelerator, N, N, - dimethylaniline, N and N, - diethylaniline, N, N, - di-n-butyl aniline, N and N, - dibenzyl aniline, N, N, - dimethyl-para toluidine, N and N, - diethyl-para toluidine, N, N, - dimethyl-meta toluidine,

p-BUROMO - N, N, - dimethylaniline, m-chloro - N, N, - dimethylaniline, para dimethylaminobenzaldehyde, p-dimethylamino acetophenone, p-dimethylamino benzoic acid, p-dimethylamino benzoic acid ECHIRUESUTERU, p-dimethylamino benzoic acid AMINOESUTERU, N and N-dimethyl ANSURANIRIKKU acid methyl ester, N and N, - dihydroxy ethylaniline, N, N, - dihydroxyethyl-para toluidine, p-dimethylamino phenethyl alcohol, p-dimethylamino stilbene, N and N, the - dimethyl -3, 5-xylidine, 4-dimethylamino pyridine, N and N, a - dimethyl-alpha-naphthylamine, N, N, a - dimethyl beta-naphthylamine, tributylamine, tripropylamine, A triethylamine, N-methyldiethanolamine, N-ethyl diethanolamine, N, N, - dimethyl hexylamine, N and N, - dimethyl dodecyl amine, N, N, - dimethyl stearyl amine, N and N, - dimethylaminoethyl methacrylate, Barbituric acids, such as tertiary amine; 5-butyl barbituric acids, such as N, N, - diethylamino ethyl methacrylate, 2, and 2'-(n-BUCHIRUIMINO) JIETA Norian, and a 1-benzyl-5-phenyl barbituric acid, are illustrated by representation. Especially when using tertiary amine as an accelerator, tertiary amine, such as N and N which the direct nitrogen atom replaced by the aromatic machine, - dihydroxyethyl-para toluidine, N and N, and - dimethyl-para toluidine, is used more suitably.

[0044] In addition to tertiary amine, because of improvement in photopolymerization promotion ability, addition of hydroxy acids, such as a citric acid, a malic acid, a tartaric acid, a glycolic acid, a gluconic acid, an alpha-oxy-isobutyric acid, 2-hydroxy propanoic acid, 3-hydroxy propanoic acid, a 3-hydroxy butanoic acid, a 4-hydroxy butanoic acid, and dimethylol propionic acid, is still more effective.

[0045] The radical polymerization inhibitor of **, such as aromatic amines, such as phenols, such as an ultraviolet ray absorbent like a 2-hydroxy-4-methyl benzophenone, hydroquinone and the hydroquinone monomethyl ether, and 2 or 5G t-butyl-4-methyl phenol, or a phenyl-alpha-naphthylamine, and a methane base, can be added similarly further again if needed. In addition to these, you may add the triphenyl phosphite which is dilauryl thiodipropionate and the Lynn system antioxidant which are a sulfur system antioxidant as an antioxidant.

[0046] The magnetic fluid of this invention can be manufactured by the well-known method. When using Fe, nickel, Co(es), or these alloys as a magnetic particle, the method of putting under existence of a surfactant, and pyrolyzing or photodissociating the carbonyl complex of this metal etc. is mentioned.

[0047] It is as follows when the manufacture method of Fe particle processed with the surfactant by the pyrolysis is illustrated.

[0048] Fe -- two -- (CO) -- nine -- or -- Fe -- three -- (CO) -- 12 -- etc. etc. -- Fe -- a carbonyl -- a complex -- a surfactant -- a dispersion medium (it is desirable that it is a non-polymerization nature dispersion medium with a boiling point of about 90-150 degrees C) -- inert gas -- atmosphere -- the bottom -- setting -- mixing -- these -- mixed liquor -- the -- a complex -- a decomposition temperature -- the above -- heating -- things -- Fe particle -- obtaining -- In addition, when using Fe (CO)₅ as a raw material, it is desirable to use optical irradiation together at the time of pyrolysis. The magnetic particle to which the surfactant stuck by carrying out distillation removal of the reaction raw material with which after a reaction end remains in liquid, and the non-polymerization nature dispersion medium is obtained.

[0049] It is as follows when the manufacture method of nickel particle processed with the surfactant by the photolysis is illustrated. nickel (CO)₄, a surfactant, and a dispersion medium (it is desirable that it is a non-polymerization nature dispersion medium) are mixed under the atmosphere of inert gas using containers, such as a quartz which can penetrate ultraviolet rays, and nickel particle is obtained by irradiating ultraviolet rays at these mixed liquor. The magnetic particle to which the surfactant stuck by carrying out distillation removal of nickel (CO)₄ of a raw material and the non-polymerization nature dispersion medium which remain is obtained.

[0050] Subsequently, the obtained particle is mixed with a predetermined polymerization nature dispersion medium, and a polymerization nature magnetic fluid is obtained. When obtaining the refined polymerization nature magnetic fluid, dispersibility should just remove a poor magnetic particle by centrifugal separation.

[0051] When using ferrites, such as a magnetite, Ba ferrite, Mn ferrite, and Zn ferrite, as a magnetic particle, after compounding MAGENE tightness or ferrite colloid by the coprecipitation method in solution, the method of processing with a surfactant is mentioned.

[0052] It is as follows when a magnetic particle illustrates the manufacture method of the magnetic fluid which is a magnetite.

[0053] The particle of a magnetite is generated by making the solution which consists of ferrous salt and ferric salt react with alkaline-water solutions, such as a sodium hydroxide. Then, a surfactant is made to stick to a particle front face by adding the solution of the surfactant which made the equivalent alkaline-water solution add and solubilize to this reaction mixture, and heat-treating it. After cooling, an acid is dropped at reaction mixture and it considers as acid solution. Rinsing of settling is repeated and an excessive surfactant and an excessive salt are removed. Powder is obtained by carrying out reduced pressure drying of this sedimentation.

[0054] Subsequently, the obtained powder is mixed with a predetermined polymerization nature dispersion medium, and a polymerization nature magnetic fluid is obtained. When obtaining the refined polymerization nature magnetic fluid, dispersibility should just remove a poor magnetic particle by centrifugal separation.

[0055]

[Example] Although the example for explaining this invention still more concretely below is given, this invention is not limited to these examples.

[0056] Example 1 of manufacture It is Br(CH₂)₁₀COOH to the Erlenmeyer flask of 1l. of composition of Br(CH₂)₁₀COOCH₃. 200g, methanol 242g, p-CH₃C₆H₄SO₃H-H₂O 2.00g, toluene 400ml was put in and heating reflux was continued for 10 hours. Toluene after removing water from reaction mixture by MgSO₄ Reduced pressure distilling off of the methanol was carried out. Vacuum distillation refined the product and the 198g colorless liquid was obtained (boiling point of 125 degrees C / 0.3mmHg).

[0057] example 2 of manufacture the two-lot round bottom flask of 300ml of composition of H(C₂H₄O) ₃ (CH₂)₁₀COOH -- H(C₂H₄O)₃H 40.24g and Na₆.67 -- g and KI 4.98g and toluene 100ml was put in and heating reflux was carried out for 9

hours. Toluene of $\text{Br}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOCH}_3$ 1.9g after checking that all Na has been consumed 50ml solution was dropped over 7 hours. The reaction was ended by continuing heating reflux after that for further 10 hours.
[0058] NaOH after carrying out reduced pressure distilling off of the toluene from the above-mentioned reaction mixture 10g, water 100ml was added and heating reflux was carried out for 18 hours. Reduced pressure distilling off of the methanol generated at the reaction was carried out after heating reflux. Hydrochloric-acid water was added until pH was set to 1. It was added to reaction mixture until NaCl was saturated. Chloroform extracted this reaction mixture and saturation brine washed the obtained organic phase. After carrying out reduced pressure removal of the chloroform, $\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{H}$ of a raw material were removed by vacuum distillation. As a rough product, 35.8g of liquids of the blackish brown which is a still residue was obtained.

[0059] The column refined the 20g of the above-mentioned rough products. The column with a diameter of 11cm was filled up with WAKOGERU C-200 to a height of 8cm. The expansion solvent used chloroform/methanol (99/1). $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ of a by-product -- an outflow -- the expansion solvent was changed into chloroform/methanol (97/3), and the target refining object was made to flow out the back the bottom 12g of liquids of blackish brown thin as a refining object was obtained.

[0060] 1 H-NMR (let TMS be criteria (0.00 ppm) among CDCl_3) of a refining object and IR analysis were performed, and the result shown below was obtained.

[0061] 1 H-NMR: 1.0-1.8ppm (m;19H, CH₃, CH₂), 2.34 ppm (t;2H and CH₂COO), 3.3-3.8 ppm (m;12H, CH₂OCH₂).

[0062] IR: 1110, 1460, 1710, 1735 and 2840, and 2920cm⁻¹ -- it was checked from these analysis results that a refining object has the structure of $\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$.

[0063] Example 1 It mixed each 50ml of one-mol solution of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ and nH₂O under the Fe_3SO_4 system polymerization nature magnetic fluid nitrogen which used $\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ as the surfactant, and it was dropped until pH was set to 11.5, stirring 6-N NaOH solution to this. This was warmed for 5 minutes 70 degrees C, and magnetite colloid was made to generate. On the other hand -- $\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ container under nitrogen with another 4.17g -- measuring -- taking -- this -- 4.37ml of 3-N NaOH solution, and 50ml of water -- in addition, it considered as the uniform solution It kept at 80 degrees C for 30 minutes, adding and stirring the above-mentioned surfactant to the magnetite colloid created previously. After cooling, 1-N hydrochloric-acid solution was added to reaction mixture, it was referred to as pH 5.5, and colloid was made to condense. The aggregate dried the solid content finally obtained by filtration under reduced pressure except for the electrolyte by repeating rinsing under 90 degrees C and reduced pressure for 10 hours. After cooling radiationally to a room temperature, it took out from the oven. The obtained rough product was 12.5g and was powder without black viscosity.

[0064] 1.4g of various polymerization nature dispersion media which show 0.6g of obtained rough products in Table 1 was distributed, at-long-intervals heart separation of this distributed liquid was carried out under the centrifugal force of 8000G for 20 minutes, and sedimentation was removed from the supernatant. Aging of the generation of settling by the room temperature and the preservation for three months and the state of liquid was summarized into Table 1. The sign of Table 1-5, and 8 is a meaning shown below.

[0065] [Generation of settling]

O x which did not produce settling like [after a room temperature and the preservation for three months] preservation before A room temperature, [state of liquid] which settling produced during the preservation for three months

A Z which was in the state with a liquid like [after a room temperature and the preservation for three months] preservation before In the magnetic fluid of this invention solidified during a room temperature and the preservation for three months, generation of sedimentation of after the preservation for three months was not accepted, did not cause solidification etc., but was still a liquid. It was checked that it is a polymerization nature magnetic fluid with high preservation stability.

[0066]

[Table 1]

表1

重合性分散媒	沈殿物の生成	液の状態
アクリル酸エチル	○	A
アクリル酸-2-エチルヘキシル	○	A
アクリル酸-2-ヒドロキシエチル	○	A
メタクリル酸テトラヒドロフルフリル	○	A
メタクリル酸グリシル	○	A
2, 2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン	○	A
1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート	○	A
ジェチレングリコールジアクリレート	○	A
グリセリンジアクリレート	○	A
トリメチロールプロパントリメタクリレート70重量%／アクリル酸-2-エチルヘキシル30重量%	○	A
ペンタエリスリトールテトラメタクリレート20重量%／アクリル酸-2-エチルヘキシル80重量%	○	A
ブチルビニルエーテル	○	A
ジビニルベンゼン	○	A

[0067] Example 2 Fe system polymerization nature magnetic fluid H(C₂H₄O)₃ (CH₂)₁₀COOH which used H(C₂H₄O)₃ (CH₂)₁₀COOH as the surfactant 5.00g, pyridine 4.00g, and 100ml of butyl acetate were measured to 1l. separable flask with which the reflux condenser was attached under argon atmosphere. It is Fe (CO)₅ to this container. 50.0g was added further. Heating reflux was carried out with the hot plate, performing optical irradiation until generating of a carbon monoxide was completed. Reduced pressure distilling off of a solvent and the raw material was carried out after cooling. 14.8g black powder was obtained as a rough product by drying under 90 more degrees C and reduced pressure for 10 hours.

[0068] 1.4g of polymerization nature dispersion media which show 0.6g of obtained rough products in Table 2 was distributed, at-long-intervals heart separation of this distributed liquid was carried out under the centrifugal force of 8000G for 20 minutes, and sedimentation was removed from the supernatant. Aging of the generation of settling by the room temperature and the preservation for three months and the state of liquid was summarized into Table 2. In the magnetic fluid of this invention, generation of sedimentation of after the preservation for three months was not accepted, did not cause solidification etc., but was still a liquid. It was checked that it is a polymerization nature magnetic fluid with high preservation stability.

[0069]
[Table 2]

表2

重合性分散媒	沈殿物の生成	液の状態
アクリル酸エチル	○	A
アクリル酸-2-エチルヘキシル	○	A
アクリル酸-2-ヒドロキシエチル	○	A
メタクリル酸テトラヒドロフルフリル	○	A
メタクリル酸グリシジル	○	A
2, 2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン	○	A
1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート	○	A
ジエチレングリコールジアクリレート	○	A
グリセリンジアクリレート	○	A
トリメチロールプロバントリメタクリレート70重量%／アクリル酸-2-エチルヘキシル30重量%	○	A
ペンタエリスリトールテトラメタクリレート20重量%／アクリル酸-2-エチルヘキシル80重量%	○	A

[0070] Example 3 of manufacture It is $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{H}$ instead of $\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{H}$ which are the synthetic powder of $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3$ (CH_2) 10COOH . According to the example 2 of manufacture, it compounded using 79.18g except having used the tetrahydrofuran instead of toluene as a solvent. As a rough product, 40.5g of liquids of the blackish brown which is a still residue was obtained. The column refined the 15g of the above-mentioned rough products. 5.0g of liquids of blackish brown thin as a refining object was obtained.

[0071] 1 H-NMR (let TMS be criteria (0.00 ppm) among CDCl_3 .) of a refining object and IR analysis were performed, and the result shown below was obtained.

[0072] 1 H-NMR: 1.1-1.8ppm (m;16H, CH_2), 2.34 ppm (t;2H and CH_2COO), 3.2-3.8 ppm (m;17H, CH_3O , CH_2OCH_2).

[0073] IR:1110, 1465, 1710, 1735 and 2860, and 2930cm⁻¹ -- it was checked from these analysis results that a refining object has the structure of $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3$ (CH_2) 10COOH

[0074] Example 3 It mixed each 50ml of one-mol solution of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ and n H_2O under the Fe_3SO_4 system polymerization nature magnetic fluid nitrogen which used $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3$ (CH_2) 10COOH as the surfactant, and it was dropped until pH was set to 11.5, stirring 6-N NaOH solution to this. This was warmed for 5 minutes 70 degrees C, and magnetite colloid was made to generate. on the other hand -- $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3$ (CH_2) 10COOH container under nitrogen with another 4.57g -- measuring -- taking -- this -- 4.37ml of 3-N NaOH solution, and 50ml of water -- in addition, it considered as the uniform solution It kept at 80 degrees C for 30 minutes, adding and stirring the above-mentioned surfactant to the magnetite colloid created previously. After cooling, 1-N hydrochloric-acid solution was added to reaction mixture, it was

referred to as pH 5.5, and colloid was made to condense. 1,500g centrifugal processing separated reaction mixture into settling and the supernatant. Settling were dried under 90 degrees C and reduced pressure for 10 hours. After cooling radiationally to a room temperature, it took out from the oven. The obtained rough product was 15.0g and was powder which is viscous a little [black].

[0075] 1.4g of polymerization nature dispersion media which show 0.6g of obtained rough products in Table 3 was distributed, at-long-intervals heart separation of this distributed liquid was carried out under the centrifugal force of 8000G for 20 minutes, and sedimentation was removed from the supernatant. Aging of the generation of settling by the room temperature and the preservation for three months and the state of liquid was summarized into Table 3. In the magnetic fluid of this invention, generation of sedimentation of after the preservation for three months was not accepted, did not cause solidification etc., but was still a liquid. It was checked that it is a polymerization nature magnetic fluid with high preservation stability.

[0076]

[Table 3]

表3

重合性分散媒	沈殿物の生成	液の状態
アクリル酸エチル	○	A
アクリル酸-2-エチルヘキシル	○	A
アクリル酸-2-ヒドロキシエチル	○	A
メタクリル酸テトラヒドロフルフリル	○	A
メタクリル酸グリシジル	○	A
2, 2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン	○	A
1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート	○	A
ジェチレングリコールジアクリレート	○	A
グリセリンジアクリレート	○	A
トリメチロールプロパントリメタクリレート70重量%／アクリル酸-2-エチルヘキシル30重量%	○	A
ペンタエリスリトルテトラメタクリレート20重量%／アクリル酸-2-エチルヘキシル80重量%	○	A

[0077] Example 4 of manufacture It is $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)25H$ instead of $H(C_2H_4O)3H$ which are the synthetic powder of $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)25$ (CH_2) 10COOH. According to the example 2 of manufacture, it compounded except having used 390g. As a rough product, 420g of liquids of the blackish brown which is a still residue was obtained. The column refined the 20g of the above-mentioned rough products. 5g of liquids of blackish brown thin as a refining object was obtained.

[0078] 1 H-NMR (let TMS be criteria (0.00 ppm) among CDCl₃) of a refining object and IR analysis were performed, and the result shown below was obtained.

[0079] 1 H-NMR: 0.89 ppm (t;3H, CH₃), 1.1-1.8 ppm (m;36H, CH₂), 2.34 ppm (t;2H and CH₂COO), 3.3-3.8 ppm (m;104H, CH₂OCH₂).

[0080] IR: 1110, 1460, 1710, 1735 and 2840, and 2920cm⁻¹ — it was checked from these analysis results that a refining object has the structure of C₁₂H₂₅O(C₂H₄O) 25 (CH₂) 10COOH

[0081] Example 4 It is C₁₂H₂₅O(C₂H₄O) 25 (CH₂) 10COOH instead of H(C₂H₄O) 3 (CH₂) 10COOH which is the Fe₃SO₄ system polymerization nature magnetic fluid raw material which used C₁₂H₂₅O(C₂H₄O) 25 (CH₂) 10COOH as the surfactant. According to the example 1, it prepared except having used 19.3g. The obtained rough product was 26.5g and was viscous black powder.

[0082] 1.4g of polymerization nature dispersion media which show 0.6g of obtained rough products in Table 4 was distributed, at-long-intervals heart separation of this distributed liquid was carried out under the centrifugal force of 8000G for 20 minutes, and sedimentation was removed from the supernatant. Aging of the generation of settling by the room temperature and the preservation for three months and the state of liquid was summarized into Table 4. In the magnetic fluid of this invention, generation of sedimentation of after the preservation for three months was not accepted, did not cause solidification etc., but was still a liquid. It was checked that it is a polymerization nature magnetic fluid with high preservation stability.

[0083]

[Table 4]

表4

重合性分散媒	沈殿物の生成	液の状態
アクリル酸エチル	○	A
アクリル酸-2-エチルヘキシル	○	A
アクリル酸-2-ヒドロキシエチル	○	A
メタクリル酸テトラヒドロフルフリル	○	A
メタクリル酸グリシジル	○	A
2, 2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン	○	A
1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート	○	A
ジェチレングリコールジアクリレート	○	A
グリセリンジアクリレート	○	A
トリメチロールプロパントリメタクリレート70重量%／アクリル酸-2-エチルヘキシル30重量%	○	A
ペンタエリスリトールテトラメタクリレート20重量%／アクリル酸-2-エチルヘキシル80重量%	○	A

[0084] Example 5 of manufacture According to the example 1 of manufacture, it compounded except having used Br(CH₂)₁₂COOH instead of Br(CH₂)₁₀COOH which is the synthetic powder of Br(CH₂)₁₂COOCH₃. The 190g colorless

liquid was obtained as a product (boiling point of 142 degrees C / 0.2mmHg).

[0085] Example 6 of manufacture It is Br(CH₂)₁₂COOCH₃ instead of Br(CH₂)₁₀COOCH₃ which is the synthetic powder of H(C₂H₄O)₃ (CH₂)₁₂COOH. According to the example 2 of manufacture, it compounded except having used 45.8g. As a rough product, 33.7g of liquids of the blackish brown which is a still residue was obtained.

[0086] The column refined the 20g of the above-mentioned rough products. The column with a diameter of 11cm was filled up with WAKOGERU C-200 to a height of 8cm. The expansion solvent used chloroform/methanol (99/1).

CH₂=CH(CH₂)₁₀COOH of a by-product -- an outflow -- the expansion solvent was changed into chloroform/methanol (97/3), and the target refining object was made to flow out the back the bottom 10g of liquids of blackish brown thin as a refining object was obtained.

[0087] 1 H-NMR (let TMS be criteria (0.00 ppm) among CDCl₃) of a refining object and IR analysis were performed, and the result shown below was obtained.

[0088] 1 H-NMR: 1.0-1.8ppm (m;23H, CH₃, CH₂), 2.34 ppm (t;2H and CH₂COO), 3.3-3.8 ppm (m;12H, CH₂OCH₂).

[0089] IR: 1110, 1460, 1710, 1735 and 2840, and 2920cm⁻¹ -- it was checked from these analysis results that a refining object has the structure of H(C₂H₄O)₃ (CH₂)₁₂COOH

[0090] Example 5 It is H(C₂H₄O)₃ (CH₂)₁₂COOH instead of H(C₂H₄O)₃ (CH₂)₁₀COOH which is the Fe₃SO₄ system polymerization nature magnetic fluid raw material which used H(C₂H₄O)₃ (CH₂)₁₂COOH as the surfactant. According to the example 1, it prepared except having used 4.50g. The obtained rough product was 12.3g and was viscous black powder.

[0091] 1.4g of various polymerization nature dispersion media which show 0.6g of obtained rough products in Table 5 was distributed, at-long-intervals heart separation of this distributed liquid was carried out under the centrifugal force of 8000G for 20 minutes, and sedimentation was removed from the supernatant. Aging of the generation of settling by the room temperature and the preservation for three months and the state of liquid was summarized into Table 5. In the magnetic fluid of this invention, generation of sedimentation of after the preservation for three months was not accepted, did not cause solidification etc., but was still a liquid. It was checked that it is a polymerization nature magnetic fluid with high preservation stability.

[0092]

[Table 5]

表5

重合性分散媒	沈殿物の生成	液の状態
アクリル酸エチル	○	A
アクリル酸-2-エチルヘキシル	○	A
アクリル酸-2-ヒドロキシエチル	○	A
メタクリル酸テトラヒドロフルフリル	○	A
メタクリル酸グリシル	○	A
2, 2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン	○	A
1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート	○	A
ジエチレングリコールジアクリレート	○	A
グリセリンジアクリレート	○	A
トリメチロールプロパントリメタクリレート70重量%／アクリル酸-2-エチルヘキシル30重量%	○	A

ペンタエリスリトールテトラメタクリ レート 20重量% / アクリル酸-2- エチルヘキシル 80重量%	O	A
--	---	---

[0093] Example 6 0.002g of thermal polymerization initiators shown in Table 6 was added to 0.4g of polymerization nature magnetic fluids obtained from the surfactant and polymerization nature dispersion medium which are shown in a magnetite and Table 6 like the thermal polymerization example 1 of a polymerization nature magnetic fluid, and the inside of a container was made into nitrogen atmosphere at them. Thermal polymerization was carried out on the conditions shown in Table 6. The sign of Tables 6-7 is a meaning shown below.

[0094] O A polymerization nature magnetic fluid is solidified x. The polymerization nature magnetic fluid was not solidified completely, but all the polymerization nature magnetic fluids obtained by this example which had the fluidity were solidified.

[0095]

[Table 6]

表6

界面活性剤	重合性分散媒 熱重合開始剤	重合条件	重合結果
製造例2 合成化合物	アクリル酸-2-エチルヘキシル 2, 2' -アゾビスイソブチロニトリル	70°C 15 hr	O
同上	アクリル酸-2-エチルヘキシル ベンゾイルパーオキサイド	70°C 15 hr	O
同上	ジエチレングリコールジアクリレート ベンゾイルパーオキサイド	60°C 10 hr	O
製造例3 合成化合物	1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート 2, 2' -アゾビスイソブチロニトリル	60°C 15 hr	O
製造例6 合成化合物	ジエチレングリコールジアクリレート ジーティーブチルパーオキサイド	100°C 15 hr	O

[0096] Example 7 The photopolymerization initiator (0.001g of photosensitizers, 0.001g of photopolymerization accelerators) shown in Table 7 was added to 0.4g of polymerization nature magnetic fluids obtained from the surfactant and polymerization nature dispersion medium which are shown in a magnetite and Table 7 like the photopolymerization example 1 of a polymerization nature magnetic fluid, and a part of this solution was inserted into them by the glass plate. Using the optical-fiber formula luminescence lighting system, the illuminance in a glass side showed the light of 50,000lx(es) in Table 7, and carried out time irradiation. All the polymerization nature magnetic fluids obtained by this invention were solidified, and the glass plate stopped moving.

[0097]

[Table 7]

表7

界面活性剤	重合性分散媒 光増感剤 光重合促進剤	照射時間	重合結果
製造例2 合成化合物	アクリル酸-2-エチルヘキシル カンファーキノン N, N, -ジメチルアニリン	60min	○
同上	1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート カンファーキノン トリエチルアミン	10min	○
製造例3 合成化合物	1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート α-ナフチル N, N, -ジメチル-p-トルイジン	10min	○
製造例4 合成化合物	アクリル酸-2-ヒドロキシエチル カンファーキノン N, N, -ジメチルアニリン	60min	○

[0098] Example 1 of comparison According to the example 1, it prepared except having used the solution which added 8.8ml of 3-N NaOH solution to 7.3g of linolic acid instead of H(C₂H₄O)₃ (CH₂)₁₀COOH which is the Fe₃SO₄ system polymerization nature magnetic fluid raw material which used linolic acid as the surfactant. The obtained rough product was 14.8g and was powder with black viscosity.

[0099] 1.4g of various polymerization nature dispersion media which show 0.6g of obtained rough products in Table 8 was distributed, at-long-intervals heart separation of this distributed liquid was carried out under the centrifugal force of 8000G for 20 minutes, and sedimentation was removed from the supernatant. Aging of the generation of settling by the room temperature and the preservation for three months and the state of liquid was summarized into Table 8. Although the magnetic fluid of the example of comparison did not show aging in 1 functionality monomer, in the polyfunctional monomer, generation of settling and solidification took place and it was checked that aging is shown clearly.

[0100]
[Table 8]

表8

重合性分散媒	沈殿物の生成	液の状態
アクリル酸エチル	○	A
アクリル酸-2-エチルヘキシル	○	A
アクリル酸-2-ヒドロキシエチル	×	A
メタクリル酸テトラヒドロフルフリル	○	A
メタクリル酸グリシジル	○	A
2, 2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン	×	Z
1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート	×	Z
ジェチレングリコールジアクリレート	×	Z
グリセリンジアクリレート	×	Z
トリメチロールプロパントリメタクリレート70重量%／アクリル酸-2-エチルヘキシル30重量%	×	Z
ペンタエリスリトルテトラメタクリレート20重量%／アクリル酸-2-エチルヘキシル80重量%	○	A

[0101] Example 2 of comparison The magnetic fluid was prepared like the example 1 except having used $H(C_2H_4O)_2(CH_2)_8COOH$ instead of $H(C_2H_4O)_3(CH_2)_{10}COOH$ which is the Fe_3SO_4 system polymerization nature magnetic fluid raw material which used $H(C_2H_4O)_2(CH_2)_8COOH$ as the surfactant. Aging of the generation of settling by the room temperature and the preservation for three months and the state of liquid was summarized into Table 9. Although this magnetic fluid did not show aging in 1 functionality monomer, in the polyfunctional monomer, generation of settling and solidification took place and it was checked that aging is shown clearly.

[0102]

[Table 9]

表9

重合性分散媒	沈殿物の生成	液の状態
アクリル酸エチル	○	A
アクリル酸-2-エチルヘキシル	○	A
アクリル酸-2-ヒドロキシエチル	○	A
メタクリル酸テトラヒドロフルフリル	○	A
メタクリル酸グリシジル	○	A
2, 2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン	×	Z
1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート	×	Z
ジエチレングリコールジアクリレート	×	Z
グリセリンジアクリレート	×	Z
トリメチロールプロパントリメタクリレート70重量% / アクリル酸-2-エチルヘキシル30重量%	○	A
ペンタエリスリトルテトラメタクリレート20重量% / アクリル酸-2-エチルヘキシル80重量%	○	A

[0103] In addition, the above-mentioned surfactant used in this example of comparison was compounded as follows.

[0104] According to the example 1, it compounded except having used $\text{Br}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ instead of $\text{Br}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ which is the synthetic powder of $\text{Br}(\text{CH}_2)_8\text{COOCH}_3$. The 193g colorless liquid was obtained as a product (boiling point of 108 degrees C / 0.8mmHg).

[0105] It is $\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{H}$ instead of $\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{H}$ which are the synthetic powder of $\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$. 27.0g is used and it is $\text{Br}(\text{CH}_2)_8\text{COOCH}_3$ instead of $\text{Br}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOCH}_3$. According to the example 1, it compounded except having used 37.7g. As a rough product, 20.0g of liquids of the blackish brown which is a still residue was obtained.

[0106] The column refined the 15g of the above-mentioned rough products. 10g of liquids of blackish brown thin as a refining object was obtained.

[0107] 1 H-NMR (let TMS be criteria (0.00 ppm) among CDCl_3) of a refining object and IR analysis were performed, and the result shown below was obtained.

[0108] 1 H-NMR: 1.0-1.8ppm (m;15H, CH_3 , CH_2), 2.34 ppm (t;2H and CH_2COO), 3.3-3.8 ppm (m;8H, CH_2OCH_2).

[0109] IR: 1110, 1460, 1710, 1735 and 2840, and 2920cm⁻¹ -- it was checked from these analysis results that a refining object has the structure of $\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$

[0110] Example 3 of comparison Make it be the same as that of an example 1 except having used $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ instead of $\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ which is the Fe_3SO_4 system polymerization nature magnetic fluid raw material which used $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ as the surfactant. Although manufacture of a magnetic fluid was tried, the magnetic particle was not distributed at all in the monomer, and the magnetic fluid was not obtained. In addition, the above-mentioned surfactant used in this example of comparison was compounded as follows.

[0111] It is HO(C₂H₄O)₂H instead of H(C₂H₄O)₃H which are a raw material. According to the example 1, it compounded using 340g except having not used toluene. As a rough product, 53.3g of liquids of the blackish brown which is a still residue was obtained.

[0112] The 43g of the above-mentioned rough products was dissolved in methanol 43ml, and one evening was left at -20 degrees C. The 7.2g solid-state was obtained as a refining object by filtering the crystal which deposited and drying.

[0113] 1 H-NMR (let TMS be criteria (0.00 ppm) among CDCl₃) of a refining object and IR analysis were performed, and the result shown below was obtained.

[0114] 1 H-NMR: 1.1-1.8ppm (m;18H, CH₂), 2.34 ppm (t;2H and CH₂COO), 3.3-3.9 ppm (H m; 11 CH₂ OCH₂, HOC).

[0115] IR:1110, 1465, 1720, 1735, 2860 and 2910, and 3450cm⁻¹ -- it was checked from these analysis results that a refining object has the structure of HO(C₂H₄O)₂ (CH₂)₁₀COOH

[0116]

[Effect of the Invention] The polymerization nature magnetic fluid obtained by this invention distributes a magnetic particle in the very stable state, without producing settling during preservation. Moreover, during preservation, a polymerization is not caused, but it has the feature of hardening only at the time of a polymerization, and is very useful industrially.

[Translation done.]

(51)Int.Cl. ⁵ C 0 8 F 2/44	識別記号 M C Q M C S 12/04 20/18 20/28	府内整理番号 7442-4 J 7442-4 J 7211-4 J 7242-4 J 7242-4 J	F I	技術表示箇所
--	---	--	-----	--------

審査請求 未請求 請求項の数2(全17頁) 最終頁に続く

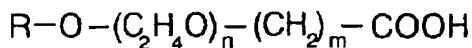
(21)出願番号 特願平4-292955	(71)出願人 000003182 徳山曹達株式会社 山口県徳山市御影町1番1号
(22)出願日 平成4年(1992)10月30日	(72)発明者 滝 智靖 山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内 (72)発明者 柳 裕之 山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内

(54)【発明の名称】重合性磁性流体

(57)【要約】

【構成】 (a)一般式、

【化1】



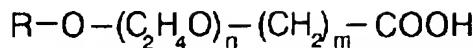
(但し、Rは炭素数1～12のアルキル基を、nは1～25の整数を、mは10～12の整数を各々示す)で表される界面活性剤、(b)磁性微粒子、および(c)重合性分散媒を含有してなることを特徴とする重合性磁性流体。

【効果】 本発明により得られる重合性磁性流体は、保存中に沈澱物を生じることなく、磁性微粒子は安定な状態で分散する。また、保存中は重合を起こさず重合時にのみ硬化する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 一般式、

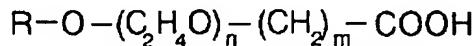
【化 1】



(但し、Rは炭素数1～12のアルキル基を、nは1～25の整数を、mは10～12の整数を各々示す)で表される界面活性剤、(b) 磁性微粒子、および(c) 重合性分散媒からなることを特徴とする重合性磁性流体。

【請求項 2】 (a) 一般式、

【化 2】



(但し、Rは炭素数1～12のアルキル基を、nは1～25の整数を、mは10～12の整数を各々示す)で表される界面活性剤、(b) 磁性微粒子、(c) 重合性分散媒、および(d) 重合開始剤からなることを特徴とする重合性磁性流体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は磁性流体に関する。詳しくは特定の界面活性剤で処理された磁性微粒子および重合性分散媒からなる重合性磁性流体に関する。

【0002】

【従来の技術】磁性流体はあたかも強磁性を示す液体として振舞うなど、そのユニークな性質から磁性流体シール、光学材料等の分野で用いられている。一般に、磁性流体は磁性微粒子、界面活性剤、分散媒から構成されている。近年、分散媒として重合性の単量体を用いて、磁気シールド、磁気記録パターンの可視化、磁気探傷などを用途とする新たな磁性フィルムを作る試みが報告されている。また、重合性磁性流体は磁性材料同士の接続に磁性流体接着剤として利用されている。

【0003】従来、磁性流体の製造においては界面活性剤として、オレイン酸、リノール酸に代表される折れ曲がった分子骨格を有する化合物、あるいは多数の官能基や側鎖を一つの分子中に有する化合物等が用いられている。しかし、このような界面活性剤で磁性微粒子を重合性分散媒中に安定に分散させることは容易ではなく、分散のために多量の界面活性剤を必要とした。しかも、界面活性剤の過剰の使用は分散媒の重合時における硬化不良の原因となる。

【0004】更に、従来の界面活性剤では過剰に用いているにも拘らず、予期せぬ粘度上昇、固化といった望ましくない現象が併発される。この現象は、より重合しやすい多官能性単量体からなる重合性分散媒を用いた場合に顕著に現れる。磁性微粒子が触媒となり、ラジカル重合が起きたためと考えられる。重合を防ぐ対策として、1) 重合性分散媒と非重合性分散媒との混合、2) 重合禁止剤の使用等が効果的であるが、これらの対策は重合

後の硬化性の低下につながる傾向にある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、安定な磁性微粒子の分散性を示し、保存中は重合を起さず、重合時にのみ硬化する重合性磁性流体が望まれていた。

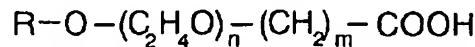
【0006】

【課題を解決するための手段】本願発明者らは、安定な磁性微粒子の分散性を示し、保存中は重合を起さず、重合時にのみ硬化する重合性磁性流体を開発すべく研究を重ねた結果、特定の界面活性剤を用いることで目的の磁性流体が得られることを見出し本発明を完成するに至った。

【0007】即ち、本発明は、(a) 一般式

【0008】

【化 3】

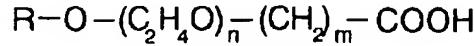


【0009】(但し、Rは炭素数1～12のアルキル基を、nは1～25の整数を、mは10～12の整数を各々示す)で表される界面活性剤、(b) 磁性微粒子、および(c) 重合性分散媒を含有してなることを特徴とする磁性流体に関する。

【0010】さらに他の発明は、(a) 一般式、

【0011】

【化 4】



【0012】(但し、Rは炭素数1～12のアルキル基を、nは1～25の整数を、mは10～12の整数を各々示す)で表される界面活性剤、(b) 磁性微粒子、(c) 重合性分散媒、および(d) 重合開始剤からなることを特徴とする重合性磁性流体である。

【0013】上記一般式で、Rが水素原子である界面活性剤、nが0である界面活性剤、あるいはmが10未満である界面活性剤などは、重合性磁性流体用の界面活性剤として使用すると、磁性微粒子の分散性は低下し、保存中に分散媒の重合も起こり易くなる。また、Rが炭素数12を越えたアルキル基である界面活性剤、nが25を越えた界面活性剤、あるいはmが13以上ある界面活性剤などの場合は、原料の入手が難しく合成が困難であるのみならず、重合性磁性流体の合成に必要な界面活性剤としての量が増加し経済的でない上に、これらを用いて調製した重合性磁性流体は、重合時に於て硬化不良を起こし易い。

【0014】本発明の前記一般式で表される界面活性剤を具体的に例示すると、 $CH_3O(C_2H_4O)_2(C_2H_2)_{10}COOH$ 、 $CH_3O(C_2H_4O)_2(CH_2)_{11}COOH$ 、 $CH_3O(C_2H_4O)_2(CH_2)_{12}COOH$ 、 $CH_3O(C_2H_4O)_3(CH_2)_{10}COOH$ 、 $CH_3O(C_2H_4O)_3(CH_2)_{11}COOH$ 、 $CH_3O(C_2H_4O)_3$

O) ₃ (CH₂) ₁₂COOH、H (C₂H₄O) ₃ (CH₂)
₁₀COOH、H (C₂H₄O) ₃ (CH₂) ₁₁COOH、H
(C₂H₄O) ₃ (CH₂) ₁₂COOH、C₄H₉O C₂H₄O
(CH₂) ₁₂COOH、C₄H₉O (C₂H₄O) ₂ (C
H₂) ₁₂COOH、C₄H₉O (C₂H₄O) ₃ (CH₂) ₁₂
COOH、C₁₂H₂₅O (C₂H₄O) ₂ (CH₂) ₁₀COO
H、C₁₂H₂₅O (C₂H₄O) ₂₅ (CH₂) ₁₀COOH、

などが挙げられる。

【0015】上記界面活性剤の製法は何等制限されないが、代表的な製法を以下説明する。

【0016】下記反応式で示されるようにハロゲン化アルキルカルボン酸を通法によりエステル化する。

【0017】

【化5】

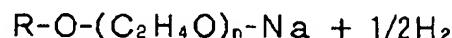
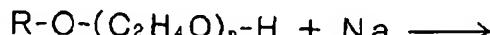


【0018】(R、mの定義は前述の通り)エステル化反応は、周知のアルコール、溶媒、触媒、温度条件が採用される。他方、下記反応式で表されるようにアルキルエーテル系アルコールを、トルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン等の溶媒中でナトリウムおよびヨウ化カリ

ウムなどを用いて通法によりアルコキサイド化しておく。

【0019】

【化6】

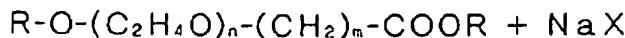
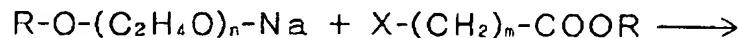


【0020】(nの定義は前述の通り)上法により得られたアルコキサイド化合物を含む溶液中に、先に得たハロゲン化アルキルカルボン酸のエステルを滴下し下記反

応を行う。

【0021】

【化7】

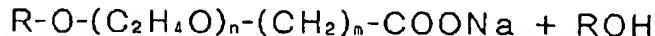
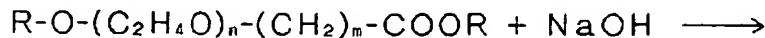


【0022】該反応の温度は通常40～150℃の範囲であり、反応溶媒としてはアルコキサイドを調製する時に使用する溶媒がそのまま使用される。両反応原料の使用モル比は、通常、エステル／アルコキサイド=0.2～2とする。

【0023】反応後は、反応溶媒を減圧留去し、新たにNaOH水溶液などを加えて下に示す如く通法によりエステル結合を加水分解してカルボン酸塩化合物とする。

【0024】

【化8】



【0025】次いで、反応液にHCl水溶液などの酸水溶液をpHが1になるまで滴下し、カルボン酸塩化合物を本発明の目的とするカルボン酸化合物にする。反応後、通法に従い抽出、洗浄した後、原料であるアルキルエーテル系アルコールを減圧留去することで粗生成物を得る。粗生成物をカラムを用いて精製することで、目的物である直鎖状脂肪族カルボン酸の界面活性剤を得る。

均一に分散させるために、3～500nm、特に100nm以下であることが好ましい。500nmを越えると沈殿の生じ易い磁性流体となり、好ましくない。

【0026】これらの界面活性剤の配合量は、磁性微粒子に対して2～50重量%の範囲が採用される。これより少ない範囲では、磁性微粒子の分散性が不十分となり、これより多い範囲では、分散性の改善は期待できず経済的ではない。

【0029】磁性微粒子の配合量は、磁性流体全量に対して2～60重量%の範囲が採用される。これより少ない範囲では、磁性流体として振舞わず、これより多い範囲では、磁性微粒子が安定に分散しない。

【0027】本発明に用いる磁性微粒子としては、公知のものが制限なく採用される。具体的にはFe、Ni、Coあるいはこれらの合金、マグнетাইト、Baフェライト、Mnフェライト、Znフェライトなどのフェライトが挙げられる。

【0030】本発明に用いる重合性分散媒はいわゆるラジカル反応により重合する重合性単量体であればでは特に制限されないが、磁性粒子が安定に分散するために比誘電率が1.9～5.0の範囲の重合性分散媒を用いると好ましい。特に好ましくは1.9～4.0範囲の重合性分散媒を用いるとよい。比誘電率が5.0を越える重合性分散媒を用いると、磁性微粒子は安定に分散しにくくなる傾向にある。

【0028】これらの磁性微粒子の粒径は、分散媒中に

【0031】上記好ましい比誘電率を有する重合性分散媒を例示すれば、アクリル基及び/又はメタクリル基を有する重合性単量体が挙げられる。具体的に例示すれば

次の通りである。

【0032】[1官能性单量体] アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸-*t*-ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸イソデシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸トリデシル、アクリル酸ベンジル、メトキシジエチレングリコールアクリレート、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸グリシジル及びこれらのメタクリル酸エステル。

【0033】[2官能性单量体-芳香族化合物系] 2, 2-ビス(アクリロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス[4-(3-アクリロキシ)-2-ヒドロキシプロポキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス(4-アクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アクリロキシテトラエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アクリロキシペンタエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アクリロキシジプロポキシフェニル)プロパン、2 (4-アクリロキシジエトキシフェニル)-2 (4-アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2 (4-アクリロキシジエトキシフェニル)-2 (4-アクリロキシトリエトキシフェニル)プロパン、2 (4-アクリロキシジプロポキシフェニル)-2 (4-アクリロキシトリエトキシフェニル)プロパン、2 (4-アクリロキシジプロポキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アクリロキシプロポキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アクリロキシソプロポキシフェニル)プロパン、およびこれらのメタクリル酸エステル。

【0034】[2官能性单量体-脂肪族化合物系] 1, 3-ブタンジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、1, 10-デカンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、グリセリンジアクリレート、およびこれらのメタクリル酸エステル。

【0035】[3または4官能性单量体] トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールメタントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、及びこれらのメタク

リル酸エステル。

【0036】以上の重合性分散媒以外にも、一般に工業用として公知の重合性单量体が使用できる。好適に使用される代表的なものを例示すれば、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロロメチルスチレン、ジビニルベンゼン、スチルベンなどのアルケニルベンゼン類などが挙げられる。

【0037】本発明において、上記重合性散媒は単独のみならず、複数混合して使用することも可能である。

【0038】重合性分散媒を複数組み合わせて用いる場合、重合性分散媒の一つが室温で粘度が極めて高いもの、あるいは固体である場合には、低粘度の重合性分散媒と組み合わせて使用する方が好ましい。この組合せは2種類に限らず、3種類以上であってもよい。更にまた、最終的に全分散媒の比誘電率が1.9~5.0の範囲になれば、酢酸エチル、クロロホルム、ジクロロメタン、アセトン等の非重合性分散媒を一部混合することも可能である。上記重合性磁性流体には、重合硬化させる用途に使用する場合、重合開始剤を添加しても何等問題なく磁性微粒子は安定に分散する。この開始剤の添加は重合直前であっても、予め重合性磁性流体の合成時に含有させておいてもよい。予め添加しておく場合、重合開始剤が分解しない条件(例えば遮光下、冷蔵)で保存する必要がある。また、後述する二成分系重合開始剤の何れか一方のみを含む磁性流体をそれぞれ調製しておき、使用時に混合することで保存安定性を高めることも可能である。

【0039】重合開始剤としては熱重合開始剤、レドックス系重合開始剤、光重合開始剤などが挙げられる。

【0040】熱重合開始剤としては、具体的にベンゾイルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルパーエンゾエート等の有機過酸化物、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸)、2, 2'-アゾビス(2-シクロブチルプロピオン酸)、2, 2'-アゾビス[2-(3-ヒドロキシフェニル)酪酸]、2, 2'-アゾビス(4-ニトロ吉草酸)、2, 2'-アゾビス(4-クロロ吉草酸)等のアゾ化合物が好適に使用される。

【0041】レドックス系重合開始剤としては上記有機過酸化物と後述の第3級アミンの系が好適に使用することができる。代表的なレドックス系重合開始剤を例示すれば、ベンゾイルパーオキサイドとN, N-ジヒドロキ

シエチル-p-トルイジン、あるいはベンゾイルパーオキサイドとN, N-ジメチル-p-トルイジンである。

【0042】光重合開始剤は、一般に光増感剤と光重合促進剤とを組み合わせて使用される。光増感剤として好適に用いられるものを例示すれば、ベンジル、カンファーキノン、 α -ナフチル、アセトナフセン、p, p'-ジメトキシベンジル、p, p'-ジクロロベンジルジアセチル、ペンタンジオン、1, 2-フェナントレンキノン、1, 4-フェナントレンキノン、3, 4-フェナントレンキノン、9, 10-フェナントレンキノン、ナフトキノン等の α -ジケトン類である。これら光増感剤は、単独のみならず2種類以上を混合して用いることができる。カンファーキノンが最も好適に使用される。

【0043】光重合促進剤としてはN, N, -ジメチルアニリン、N, N, -ジエチルアニリン、N, N, -ジ-n-ブチルアニリン、N, N, -ジベンジルアニリン、N, N, -ジメチル-p-トルイジン、N, N, -ジエチル-p-トルイジン、N, N, -ジメチル-m-トルイジン、p-ブロモ-N, N, -ジメチルアニリン、m-クロロ-N, N, -ジメチルアニリン、p-ジメチルアミノベンズアルデヒド、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノベンゾイックアシッド、p-ジメチルアミノベンゾイックアシッドエチルエステル、p-ジメチルアミノベンゾイックアシッドアミノエステル、N, N-ジメチルアンスラニリックアシッドメチルエステル、N, N, -ジヒドロキシエチルアニリン、N, N, -ジヒドロキシエチル-p-トルイジン、p-ジメチルアミノフェニルアルコール、p-ジメチルアミノスチルベン、N, N, -ジメチル-3, 5-キシリジン、4-ジメチルアミノピリジン、N, N, -ジメチル- α -ナフチルアミン、N, N, -ジメチル β -ナフチルアミン、トリブチルアミン、トリプロピルアミン、トリエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N, -ジメチルヘキシルアミン、N, N, -ジメチルドシルアミン、N, N, -ジメチルステアリルアミン、N, N, -ジメチルアミノエチルメタクリレート、N, N, -ジエチルアミノエチルメタクリレート、2, 2'-(n-ブチルイミノ)ジエタノール等の第3級アミン類；5-ブチルバルビツール酸、1-ベンジル-5-フェニルバルビツール酸等のバルビツール酸類等が代表に例示される。第3級アミン類を促進剤として用いる場合には、特に芳香族基に直接窒素原子が置換した、N, N, -ジヒドロキシエチル-p-トルイジン、N, N, -ジメチル-p-トルイジンなどの第3級アミン類がより好適に用いられる。

【0044】さらに光重合促進能の向上のために、第3級アミンに加えてクエン酸、リンゴ酸、酒石酸、グリコール酸、グルコン酸、 α -オキシイソ酪酸、2-ヒドロキシプロパン酸、3-ヒドロキシプロパン酸、3-ヒド

ロキシブタン酸、4-ヒドロキシブタン酸、ジメチロールプロピオン酸等のオキシカルボン酸類の添加が効果的である。

【0045】さらにまた、必要に応じて2-ヒドロキシ-4-メチルベンゾフェノンのような紫外線吸収剤や、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2, 5ジ-t-ブチル-4-メチルフェノールなどのフェノール類、あるいはフェニル- α -ナフチルアミン、テトラメチルジアミノジフェニルメタンなどの芳香族アミン類等のラジカル重合禁止剤も同様に添加可能である。これら以外に、酸化防止剤として、硫黄系酸化防止剤であるジラウリチオジプロピオネートやリン系酸化防止剤であるトリフェニルホスファイト等を添加してもよい。

【0046】本発明の磁性流体は公知の方法で製造可能である。磁性微粒子としてFe, Ni, Coあるいはこれらの合金を用いる場合、界面活性剤の存在下において該金属のカルボニル錯体を熱分解あるいは光分解する方法などが挙げられる。

【0047】熱分解による界面活性剤で処理されたFe微粒子の製造方法を例示すると以下の通りである。

【0048】Fe₂(CO)₉あるいはFe₃(CO)₁₂などのFeのカルボニル錯体、界面活性剤、分散媒(沸点90~150℃程度の非重合性分散媒であることが望ましい)を不活性ガスの雰囲気下において混合し、これらの混合液をその錯体の分解温度以上に加熱することでFe微粒子を得る。尚、Fe(CO)₅を原料とする場合、熱分解時に光照射を併用することが望ましい。反応終了後も液中に残存する反応原料と非重合性分散媒を蒸留除去することで界面活性剤が吸着した磁性微粒子が得られる。

【0049】光分解による界面活性剤で処理されたNi微粒子の製造方法を例示すると以下の通りである。紫外線が透過可能な石英などの容器を用いてNi(CO)₄、界面活性剤、分散媒(非重合性分散媒であることが望ましい)を不活性ガスの雰囲気下において混合し、これらの混合液に紫外線を照射することでNi微粒子を得る。残存する原料のNi(CO)₄と非重合性分散媒を蒸留除去することで界面活性剤が吸着した磁性微粒子が得られる。

【0050】次いで得られた粒子を所定の重合性分散媒と混合して重合性磁性流体を得る。精製された重合性磁性流体を得る場合は、分散性が不良の磁性微粒子を遠心分離で取り除けばよい。

【0051】磁性微粒子としてマグネタイト、Baフェライト、Mnフェライト、Znフェライトなどのフェライトを用いる場合、水溶液中で共沈法によりマグネタイト、或はフェライトコロイドを合成したのち界面活性剤で処理する方法が挙げられる。

【0052】磁性粒子がマグネタイトである磁性流体の

製造方法を例示すると以下の通りである。

【0053】第一鉄塩と第二鉄塩からなる水溶液を水酸化ナトリウムなどのアルカリ水溶液と反応させることでマグネタイトの微粒子を生成する。その後、等量のアルカリ水溶液を加えて可溶化させた界面活性剤の水溶液をこの反応液に加えて、加熱処理することで界面活性剤を微粒子表面に吸着させる。冷却後、反応液に酸を滴下して酸性水溶液とする。沈殿物の水洗を繰り返し、余分な界面活性剤と塩を取り除く。この沈殿を減圧乾燥することで粉末を得る。

【0054】次いで得られた粉末を所定の重合性分散媒と混合して重合性磁性流体を得る。精製された重合性磁性流体を得る場合は、分散性が不良の磁性微粒子を遠心分離で取り除けばよい。

【0055】

【実施例】以下に本発明を更に具体的に説明するための実施例を挙げるが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0056】製造例1 $\text{Br}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOCH}_3$ の合成

1 l の三角フラスコに $\text{Br}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ 20.0 g、メタノール 242 g、 $\text{p}-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 2.00 g、トルエン 400 ml を入れて、加熱還流を 10 時間続けた。反応液から水を MgSO_4 で除去した後、トルエンとメタノールを減圧留去した。生成物を減圧蒸留により精製し、198 g の無色の液体を得た（沸点 125°C / 0.3 mmHg）。

【0057】製造例2 $\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ の合成

300 ml の二口丸底フラスコに $\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{H}$ 40.24 g、Na 6.67 g、KI 4.98 g、トルエン 100 ml を入れて 9 時間加熱還流した。Na が全て消費されたことを確認した後、 $\text{Br}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOCH}_3$ 41.9 g のトルエン 50 ml 溶液を 7 時間かけて滴下した。その後さらに 10 時間加熱還流を続けることで反応を終了した。

【0058】上記の反応液からトルエンを減圧留去した後、NaOH 10 g、水 100 ml を加えて 18 時間加熱還流した。加熱還流後、反応で生成したメタノールを減圧留去した。pH が 1 になるまで塩酸水を添加した。NaCl を飽和するまで反応液に加えた。この反応液をクロロホルムで抽出し、得られた有機相を飽和食塩水で洗浄した。クロロホルムを減圧除去した後、原料の $\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{H}$ を減圧蒸留で除去した。粗生成物として、釜残である茶褐色の液体が 35.8 g 得られた。

【0059】上記の粗生成物 20 g をカラムにより精製した。直径 11 cm のカラムに 8 cm の高さまでワコーゲル C-200 を充填した。展開溶媒はクロロホルム / メタノール (99/1) を用いた。副生成物の $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ が流出した後、展開溶媒をクロ

ロホルム / メタノール (97/3) に変更して目的の精製物を流出させた。精製物として薄い茶褐色の液体が 12 g 得られた。

【0060】精製物の $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 中、TMS を基準 (0.00 ppm) とする。) および IR 分析を行い、次に示す結果を得た。

【0061】 $^1\text{H-NMR}$: 1.0 ~ 1.8 ppm (m; 19 H, CH_3 , CH_2)、2.34 ppm (t; 2 H, CH_2COO)、3.3 ~ 3.8 ppm (m; 12 H, CH_2OCH_2)。

【0062】IR : 1110, 1460, 1710, 1735, 2840, 2920 cm^{-1}

これらの分析結果から、精製物は $\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ の構造を有することが確認された。

【0063】実施例 1 $\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ を界面活性剤とした Fe_3SO_4 系重合性磁性流体窒素下において $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の 1 モル水溶液各 50 ml を混合して、これに 6 N の NaOH 水溶液を攪拌しながら pH が 11.5 になるまで滴下した。これを 70°C、5 分間加温してマグネタイトコロイドを生成させた。一方、 $\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ 4.17 g を窒素下で別の容器に計り取り、これに 3 N の NaOH 水溶液 4.37 ml と水 50 ml を加えて、均一溶液とした。先に作成したマグネタイトコロイドに上記の界面活性剤を加え、攪拌しながら 80°C に 30 分間保った。冷却後、反応液に 1 N の塩酸水溶液を加えて pH 5.5 とし、コロイドを凝集させた。凝集物は水洗を繰り返すことで電解質を除き、最後に減圧濾過で得た固体を 90°C、減圧下で 10 時間乾燥した。室温まで放冷した後、乾燥器から取り出した。得られた粗生成物は 12.5 g であり、黒色の粘性の無い粉末であった。

【0064】得られた粗生成物 0.6 g を表 1 に示す各種重合性分散媒 1.4 g に分散させ、この分散液を 8000 G の遠心力下で 20 分間遠心分離し、上澄み液から沈殿を除去した。室温、3カ月間の保存による、沈殿物の生成及び液の状態の経時変化について表 1 にまとめた。表 1 ~ 5 及び表 8 の記号は次に示す意味である。

【0065】〔沈殿物の生成〕

O 室温、3カ月の保存後も保存前と同様に沈殿物を生じなかった

× 室温、3カ月の保存中に沈殿物が生じた

〔液の状態〕

A 室温、3カ月の保存後も保存前と同様に液体のままの状態であった

Z 室温、3カ月の保存中に固化した

本発明の磁性流体においては 3 カ月の保存後も沈殿の生成は認められず、また、固化などを起こさず液体のままであった。保存安定性の高い重合性磁性流体であることが確認された。

表1

重合性分散媒	沈殿物の生成	液の状態
アクリル酸エチル	○	A
アクリル酸-2-エチルヘキシル	○	A
アクリル酸-2-ヒドロキシエチル	○	A
メタクリル酸テトラヒドロフルフリル	○	A
メタクリル酸グリシル	○	A
2, 2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン	○	A
1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート	○	A
ジェチレングリコールジアクリレート	○	A
グリセリンジアクリレート	○	A
トリメチロールプロパントリメタクリレート70重量%／アクリル酸-2-エチルヘキシル30重量%	○	A
ペンタエリスリトールテトラメタクリレート20重量%／アクリル酸-2-エチルヘキシル80重量%	○	A
ブチルビニルエーテル	○	A
ジビニルベンゼン	○	A

【0067】実施例2 $H(C_2H_4O)_3(CH_2)_{10}COOH$ を界面活性剤としたFe系重合性磁性流体
 $H(C_2H_4O)_3(CH_2)_{10}COOH$ 5.00 g、ピリジン4.00 g、酢酸ブチル100 mlをアルゴン雰囲気下において還流冷却器の付いた11セバラブルフラスコに量り取った。この容器に $Fe(CO)_5$ 50.0 gを更に加えた。一酸化炭素の発生が終了するまで、光照射を行いながらホットプレートで加熱還流した。冷却後、溶媒と原料を減圧留去した。更に90°C、減圧下

で10時間乾燥することで14.8 gの黒色粉末が粗生成物として得られた。

【0068】得られた粗生成物0.6 gを表2に示す重合性分散媒1.4 gに分散させ、この分散液を8000 Gの遠心力下で20分間遠心分離し、上澄み液から沈殿を除去した。室温、3カ月間の保存による、沈殿物の生成及び液の状態の経時変化について表2にまとめた。本発明の磁性流体においては3カ月の保存後も沈殿の生成は認められず、また、固化などを起こさず液体のままで

あった。保存安定性の高い重合性磁性流体であることが確認された。

【0069】

【表2】

表2

重合性分散媒	沈殿物の生成	液の状態
アクリル酸エチル	○	A
アクリル酸-2-エチルヘキシル	○	A
アクリル酸-2-ヒドロキシエチル	○	A
メタクリル酸テトラヒドロフルフリル	○	A
メタクリル酸グリジル	○	A
2, 2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン	○	A
1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート	○	A
ジエチレングリコールジアクリレート	○	A
グリセリンジアクリレート	○	A
トリメチロールプロパントリメタクリレート70重量%／アクリル酸-2-エチルヘキシル30重量%	○	A
ペンタエリスリトールテトラメタクリレート20重量%／アクリル酸-2-エチルヘキシル80重量%	○	A

【0070】製造例3 $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3(\text{C}_2\text{H}_2)_{10}\text{COOH}$ の合成
原料である $\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{H}$ の代わりに $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{H}$ 79.18 g を用い、溶媒としてトルエンの代わりにテトラヒドロフランを用いた以外は製造例2に従い合成した。粗生成物として、釜残である茶褐色の液体が40.5 g 得られた。上記の粗生成物 15 g をカラムにより精製した。精製物として薄い茶褐色の液体が5.0 g 得られた。

【0071】精製物の $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 中、TMSを基準 (0.00 ppm) とする。) および IR 分析を行い、次に示す結果を得た。

【0072】 $^1\text{H-NMR}$: 1. 1~1.8 ppm (m; 16 H, CH_2)、2. 34 ppm (t; 2 H, CH_2COO)、3. 2~3.8 ppm (m; 17 H, CH_3O , CH_2OCH_2)。

【0073】IR: 1110, 1465, 1710, 1735, 2860, 2930 cm^{-1}
これらの分析結果から、精製物は $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3(\text{C}_2\text{H}_2)_{10}\text{COOH}$ の構造を有することが確認された。

【0074】実施例3 $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3(\text{C}_2\text{H}_2)_{10}\text{COOH}$ を界面活性剤とした Fe_3SO_4 系重合性磁性流体

窒素下において $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の 1 モル水溶液各 50 ml を混合して、これに 6 N の NaOH 水溶液を攪拌しながら pH が 11.5 になるまで滴下した。これを 70°C、5 分間加温してマグネタイトコロイドを生成させた。一方、 $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ 4.57 g を窒素下で別の容器に計り取り、これに 3 N の NaOH 水溶液 4.37 ml と水 50 ml を加えて、均一溶液とした。先に作成したマグネタイトコロイドに上記の界面活性剤を加え、攪拌しながら 80°C に 30 分間保った。冷却後、反応液に 1 N の塩酸水溶液を加えて pH 5.5 とし、コロイドを凝集させた。反応液を 1,500 g の遠心処理により沈殿物と上澄みに分離した。沈殿物を 90°C、減圧下で 10 時間乾燥した。室温まで放冷した後、乾燥器から取り出した。得られた粗生成物は 15.0 g であり、黒色の若干粘性のある粉末であった。

【0075】得られた粗生成物 0.6 g を表 3 に示す重合性分散媒 1.4 g に分散させ、この分散液を 8000 G の遠心力下で 20 分間遠心分離し、上澄み液から沈殿を除去した。室温、3カ月間の保存による、沈殿物の生成及び液の状態の経時変化について表 3 にまとめた。本発明の磁性流体においては 3 カ月の保存後も沈殿の生成は認められず、また、固化などを起こさず液体のままであった。保存安定性の高い重合性磁性流体であることが確認された。

【0076】

【表 3】

表3

重合性分散媒	沈殿物の生成	液の状態
アクリル酸エチル	○	A
アクリル酸-2-エチルヘキシル	○	A
アクリル酸-2-ヒドロキシエチル	○	A
メタクリル酸テトラヒドロフルフィル	○	A
メタクリル酸グリシジル	○	A
2,2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン	○	A
1,6-ヘキサンジオールジアクリレート	○	A
ジェチレングリコールジアクリレート	○	A
グリセリンジアクリレート	○	A
トリメチロールプロパントリメタクリレート 70重量% / アクリル酸-2-エチルヘキシル 30重量%	○	A
ペンタエリスリトールテトラメタクリレート 20重量% / アクリル酸-2-エチルヘキシル 80重量%	○	A

【0077】製造例4 $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{25}(CH_2)_{10}COOH$ の合成

原料である $H(C_2H_4O)_3H$ の代わりに $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{25}H$ 390 g を用いた以外は製造例2に従い合成した。粗生成物として、釜残である茶褐色の液体が 420 g 得られた。上記の粗生成物 20 g をカラムにより精製した。精製物として薄い茶褐色の液体が 5 g 得られた。

【0078】精製物の ^1H-NMR ($CDCl_3$ 中、TMSを基準 (0.00 ppm) とする。) および IR 分析を行い、次に示す結果を得た。

【0079】 ^1H-NMR : 0.89 ppm (t; 3 H, CH_3)、1.1~1.8 ppm (m; 36 H, CH_2)、2.34 ppm (t; 2 H, CH_2COO)、3.3~3.8 ppm (m; 104 H, CH_2OC H_2)。

【0080】IR: 1110, 1460, 1710, 1735, 2840, 2920 cm^{-1}

これらの分析結果から、精製物は $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{25}(CH_2)_{10}COOH$ の構造を有することが確認

された。

【0081】実施例4 $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{25}(CH_2)_{10}COOH$ を界面活性剤とした Fe_3SO_4 系重合性磁性流体

原料である $H(C_2H_4O)_3(CH_2)_{10}COOH$ の代わりに $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{25}(CH_2)_{10}COOH$ 19.3 g を用いた以外は実施例1に従い調製した。得られた粗生成物は 26.5 g であり、黒色の粘性の粉末であった。

【0082】得られた粗生成物 0.6 g を表4に示す重合性分散媒 1.4 g に分散させ、この分散液を 8000 G の遠心力下で 20 分間遠心分離し、上澄み液から沈殿を除去した。室温、3カ月間の保存による、沈殿物の生成及び液の状態の経時変化について表4にまとめた。本発明の磁性流体においては 3カ月の保存後も沈殿の生成は認められず、また、固化などを起こさず液体のままであった。保存安定性の高い重合性磁性流体であることが確認された。

【0083】

【表4】

表4

重合性分散媒	沈殿物の生成	液の状態
アクリル酸エチル	○	A
アクリル酸-2-エチルヘキシル	○	A
アクリル酸-2-ヒドロキシエチル	○	A
メタクリル酸テトラヒドロフルフリル	○	A
メタクリル酸グリシル	○	A
2, 2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン	○	A
1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート	○	A
ジエチレングリコールジアクリレート	○	A
グリセリンジアクリレート	○	A
トリメチロールプロパントリメタクリレート70重量% / アクリル酸-2-エチルヘキシル30重量%	○	A
ペンタエリスリトールテトラメタクリレート20重量% / アクリル酸-2-エチルヘキシル80重量%	○	A

【0084】製造例5 $B_r (CH_2)_{12}COOCH_3$ の合成

原料である $B_r (CH_2)_{10}COOH$ の代わりに $B_r (CH_2)_{12}COOH$ を用いた以外は製造例1に従い合成した。生成物として 190 g の無色の液体を得た（沸点 142°C / 0.2 mmHg）。

【0085】製造例6 $H(C_2H_4O)_3 (CH_2)_{12}COO$ の合成

原料である $B_r (CH_2)_{10}COOCH_3$ の代わりに $B_r (CH_2)_{12}COOCH_3$ 45.8 g を用いた以外は製造例2に従い合成した。粗生成物として、釜残である茶褐色の液体が 33.7 g 得られた。

【0086】上記の粗生成物 20 g をカラムにより精製した。直径 11 cm のカラムに 8 cm の高さまでワコー

ゲル C-200 を充填した。展開溶媒はクロロホルム / メタノール (99/1) を用いた。副生成物の $CH_2=CH (CH_2)_{10}COOH$ が流出した後、展開溶媒をクロロホルム / メタノール (97/3) に変更して目的の精製物を流出させた。精製物として薄い茶褐色の液体が 10 g 得られた。

【0087】精製物の ^1H-NMR ($CDCl_3$ 中、 TMS を基準 (0.00 ppm) とする。) および IR 分析を行い、次に示す結果を得た。

【0088】 ^1H-NMR : 1.0 ~ 1.8 ppm (m; 23H, CH_3 , CH_2)、2.34 ppm (t; 2H, CH_2COO)、3.3 ~ 3.8 ppm (m; 12H, CH_2OCH_2)。

【0089】IR : 1110, 1460, 1710, 1

735, 2840, 2920 cm⁻¹

これらの分析結果から、精製物は $H(C_2H_4O)_3(C_2H_2)_{12}COOH$ の構造を有することが確認された。

【0090】実施例5 $H(C_2H_4O)_3(C_2H_2)_{12}COOH$ を界面活性剤とした Fe_3SO_4 系重合性磁性流体原料である $H(C_2H_4O)_3(C_2H_2)_{10}COOH$ の代わりに $H(C_2H_4O)_3(C_2H_2)_{12}COOH$ 4.50 g を用いた以外は実施例1に従い調製した。得られた粗生成物は 12.3 g であり、黒色の粘性の粉末であった。

【0091】得られた粗生成物 0.6 g を表5に示す各

種重合性分散媒 1.4 g に分散させ、この分散液を 8000 G の遠心力下で 20 分間遠心分離し、上澄み液から沈澱を除去した。室温、3カ月間の保存による、沈澱物の生成及び液の状態の経時変化について表5にまとめた。本発明の磁性流体においては 3カ月の保存後も沈澱の生成は認められず、また、固化などを起こさず液体のままであった。保存安定性の高い重合性磁性流体であることが確認された。

【0092】

【表5】

表5

重合性分散媒	沈澱物の生成	液の状態
アクリル酸エチル	○	A
アクリル酸-2-エチルヘキシル	○	A
アクリル酸-2-ヒドロキシエチル	○	A
メタクリル酸テトラヒドロフルフリル	○	A
メタクリル酸グリシジル	○	A
2,2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン	○	A
1,6-ヘキサンジオールジアクリレート	○	A
ジェチレングリコールジアクリレート	○	A
グリセリンジアクリレート	○	A
トリメチロールプロパントリメタクリレート 70重量% / アクリル酸-2-エチルヘキシル 30重量%	○	A
ペンタエリスリトールテトラメタクリレート 20重量% / アクリル酸-2-エチルヘキシル 80重量%	○	A

【0093】実施例6 重合性磁性流体の熱重合

実施例1と同様にして、マグネタイト並びに表6に示す界面活性剤及び重合性分散媒から得られた重合性磁性流体 0.4 g に、表6に示す熱重合開始剤 0.002 g を

添加し、容器内を窒素ガスとした。表6に示す条件で熱重合させた。表6～7の記号は次に示す意味である。

【0094】○ 重合性磁性流体は固化した

× 重合性磁性流体は完全に固化せず、流動性を有して

いた

本実施例で得られた重合性磁性流体はすべて固化した。

【0095】

【表6】

表6

界面活性剤	重合性分散媒 熱重合開始剤	重合条件	重合結果
製造例2 合成化合物	アクリル酸-2-エチルヘキシル 2, 2' -アゾビスイソブチロニトリル	70°C 15 hr	○
同上	アクリル酸-2-エチルヘキシル ベンゾイルパーオキサイド	70°C 15 hr	○
同上	ジエチレングリコールジアクリレート ベンゾイルパーオキサイド	60°C 10 hr	○
製造例3 合成化合物	1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート 2, 2' -アゾビスイソブチロニトリル	60°C 15 hr	○
製造例6 合成化合物	ジエチレングリコールジアクリレート ジーティーブチルパーオキサイド	100°C 15 hr	○

【0096】実施例7 重合性磁性流体の光重合
実施例1と同様にして、マグネタイト並びに表7に示す
界面活性剤及び重合性分散媒から得られた重合性磁性流
体0.4gに、表7に示す光重合開始剤（光増感剤0.
001g、光重合促進剤0.001g）を添加し、この
溶液の一部をガラス板で挟んだ。光ファイバー式冷光照

明装置を用いて、ガラス面における照度が50,000
lxの光を表7に示す時間照射した。本発明で得られた
重合性磁性流体はすべて固化し、ガラス板は動かなくな
った。

【0097】

【表7】

表7

界面活性剤	重合性分散媒 光増感剤 光重合促進剤	照射時間	重合結果
製造例2 合成化合物	アクリル酸-2-エチルヘキシル カンファーキノン N, N, -ジメチルアニリン	60 min	○
同上	1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート カンファーキノン トリエチルアミン	10 min	○
製造例3 合成化合物	1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート α-ナフチル N, N, -ジメチル-p-トルイジン	10 min	○
製造例4 合成化合物	アクリル酸-2-ヒドロキシエチル カンファーキノン N, N, -ジメチルアニリン	60 min	○

【0098】比較例1 リノール酸を界面活性剤とした
 Fe_3SO_4 系重合性磁性流体

原料である $\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ の代わりにリノール酸 7.3 g に 3 N の NaOH 水溶液 8.8 ml を加えた溶液を用いた以外は実施例1に従い調製した。得られた粗生成物は 14.8 g であり、黒色の粘性の有る粉末であった。

【0099】得られた粗生成物 0.6 g を表8に示す各種重合性分散媒 1.4 g に分散させ、この分散液を 80

00 G の遠心力下で 20 分間遠心分離し、上澄み液から沈殿を除去した。室温、3カ月間の保存による、沈殿物の生成及び液の状態の経時変化について表8にまとめた。比較例の磁性流体は 1 官能性单量体中では経時変化を示さないが、多官能性单量体中では沈殿物の生成、固化が起り、明らかに経時変化を示すことが確認された。

【0100】

【表8】

表8

重合性分散媒	沈殿物の生成	液の状態
アクリル酸エチル	○	A
アクリル酸-2-エチルヘキシル	○	A
アクリル酸-2-ヒドロキシエチル	×	A
メタクリル酸テトラヒドロフルフリル	○	A
メタクリル酸グリシジル	○	A
2, 2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン	×	Z
1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート	×	Z
ジエチレングリコールジアクリレート	×	Z
グリセリンジアクリレート	×	Z
トリメチロールプロパントリメタクリレート70重量%／アクリル酸-2-エチルヘキシル30重量%	×	Z
ペンタエリスリトールテトラメタクリレート20重量%／アクリル酸-2-エチルヘキシル80重量%	○	A

【0101】比較例2 $H(C_2H_4O)_2(CH_2)_8COOH$ を界面活性剤とした Fe_3SO_4 系重合性磁性流体原料である $H(C_2H_4O)_3(CH_2)_{10}COOH$ の代わりに $H(C_2H_4O)_2(CH_2)_8COOH$ を用いた以外は実施例1と同様にして磁性流体を調製した。室温、3カ月間の保存による、沈殿物の生成及び液の状態の経時変化

について表9にまとめた。該磁性流体は1官能性单量体中では経時変化を示さないが、多官能性单量体中では沈殿物の生成、固化が起こり、明らかに経時変化を示すことが確認された。

【0102】

【表9】

表9

重合性分散媒	沈殿物の生成	液の状態
アクリル酸エチル	○	A
アクリル酸-2-エチルヘキシル	○	A
アクリル酸-2-ヒドロキシエチル	○	A
メタクリル酸テトラヒドロフルフリル	○	A
メタクリル酸グリシジル	○	A
2, 2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン	×	Z
1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート	×	Z
ジェチレングリコールジアクリレート	×	Z
グリセリンジアクリレート	×	Z
トリメチロールプロパントリメタクリレート70重量%／アクリル酸-2-エチルヘキシル30重量%	○	A
ペンタエリスリトールテトラメタクリレート20重量%／アクリル酸-2-エチルヘキシル80重量%	○	A

【0103】尚、本比較例で用いた上記界面活性剤は次のようにして合成した。

【0104】Br-(CH₂)₈COOCH₃の合成

原料であるBr-(CH₂)₁₀COOHの代わりにBr-(CH₂)₈COOHを用いた以外は実施例1に従い合成した。生成物として19.3gの無色の液体を得た(沸点108℃/0.8mmHg)。

【0105】H-(C₂H₄O)₂(CH₂)₈COOHの合成

原料であるH-(C₂H₄O)₃Hの代わりにH-(C₂H₄O)₂H-27.0gを用い、Br-(CH₂)₁₀COOCH₃の代わりにBr-(CH₂)₈COOCH₃-37.7gを用いた以外は実施例1に従い合成した。粗生成物として、釜残である茶褐色の液体が20.0g得られた。

【0106】上記の粗生成物15gをカラムにより精製した。精製物として薄い茶褐色の液体が10g得られた。

【0107】精製物の¹H-NMR(CDCl₃中、TMSを基準(0.00ppm)とする。)およびIR分析を行い、次に示す結果を得た。

【0108】¹H-NMR: 1.0~1.8ppm(m; 15H, CH₃, CH₂)、2.34ppm(t; 2H, CH₂COO)、3.3~3.8ppm(m; 8H, CH₂OCH₂)。

【0109】IR: 1110, 1460, 1710, 1735, 2840, 2920cm⁻¹

これらの分析結果から、精製物はH-(C₂H₄O)₂(CH₂)₈COOHの構造を有することが確認された。

【0110】比較例3 HO (C₂H₄O)₂ (CH₂)₁₀COOHを界面活性剤としたFe₃SO₄系重合性磁性流体

原料であるHO (C₂H₄O)₃ (CH₂)₁₀COOHの代わりにHO (C₂H₄O)₂ (CH₂)₁₀COOHを用いた以外は実施例1と同様にして磁性流体の調製を試みたが、磁性粒子は単量体中に全く分散せず、磁性流体は得られなかった。尚、本比較例で用いた上記界面活性剤は次のようにして合成した。

【0111】原料であるHO (C₂H₄O)₃Hの代わりにHO (C₂H₄O)₂H 340 gを用い、トルエンを用いなかった以外は実施例1に従い合成した。粗生成物として、釜残である茶褐色の液体が53.3 g得られた。

【0112】上記の粗生成物43 gをメタノール43 mlに溶解させて、-20°Cで1晩放置した。析出した結晶を濾過、乾燥することで7.2 gの固体を精製物として得た。

【0113】精製物の¹H-NMR (CDCl₃中、T

MSを基準(0.00 ppm)とする。)およびIR分析を行い、次に示す結果を得た。

【0114】¹H-NMR : 1. 1~1.8 ppm (m; 18H, CH₂)、2. 34 ppm (t; 2H, CH₂COO)、3. 3~3.9 ppm (m; 11H, CH₂OCH₂, HOC)。

【0115】IR : 1110, 1465, 1720, 1735, 2860, 2910, 3450 cm⁻¹

これらの分析結果から、精製物はHO (C₂H₄O)₂ (CH₂)₁₀COOHの構造を有することが確認された。

【0116】

【発明の効果】本発明により得られる重合性磁性流体は、保存中に沈殿物を生じることなく、磁性微粒子は極めて安定な状態で分散する。また、保存中は重合を起こさず重合時にのみ硬化するという特徴を有しており、工業的に極めて有用である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁵
C 08 F 20/30

識別記号
MMV

府内整理番号
7242-4 J

F I

技術表示箇所